

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11097020 A**

(43) Date of publication of application: 09 . 04 . 99

(51) Int. Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/62
H01M 10/40

(21) Application number: **09276502**

(22) Date of filing: 24 . 09 . 97

(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH
 CORP <NTT> MATSUSHITA
 BATTERY INDUSTRIAL CO LTD**

(72) Inventor: **MASASHIRO TAKAHISA
 SAITO KEIICHI
 SAKURAI YOJI
 YAMAKI JUNICHI
 YAMAURA JUNICHI
 KONDO SHIGEO
 TSUTSUMI SHUJI
 HASEGAWA MASAKI**

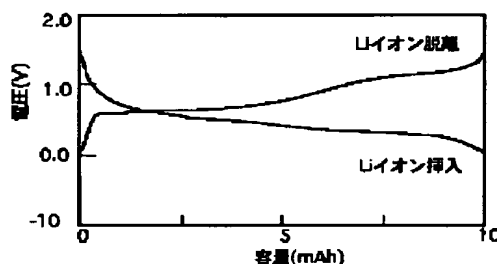
(54) **MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE, AND LITHIUM SECONDARY CELL EMPLOYING IT** will never be peeled off and so on, a very long cyclic life can thereby be obtained.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacture of a negative electrode and a lithium secondary cell which is high in energy density, high in charging/discharging capacity, and is provided with cell characteristics giving a long cyclic life to the cell.

SOLUTION: In this manufacture, negative electrode mix composed of negative electrode active material, conductive material, and of binding material, is distributed into organic solvent so as to be coated over a negative electrode current collector, so that a negative electrode is thereby manufactured. In this case, the negative electrode which is primarily lithium contained transition metallic nitride, and is manufactured by means of a manufacturing process where the aforesaid organic solvent is at least to be one kind out of an aliphatic hydrogen carbide group and an aromatic hydrogen carbide group, is used for a lithium secondary cell. By this constitution, there occurs no reaction among the negative electrode active material, the organic solvent and the binding material, and since they are sufficiently combined with one another, deterioration in the quality of material such as the formation of irreversible material and the like will hardly be seen, and since the negative electrode



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97020

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
4/02
4/04
4/62
10/40

H 0 1 M 4/58
4/02
4/04
4/62
10/40

D

A

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-276502

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月24日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(71) 出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(72) 発明者 正代 尊久

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 斎藤 景一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

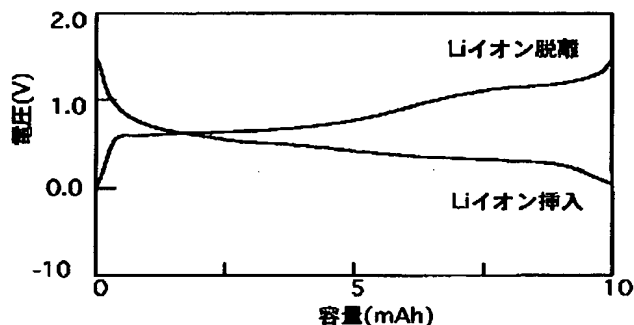
(54) 【発明の名称】 負極の製造方法及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長い電池特性を有する負極の製造方法及びリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】 負極活物質と導電材と結着材よりなる負極合剤を有機溶剤に分散させ負極集電体に塗布する負極の製造方法であって、リチウム含有遷移金属窒化物であり、かつ上記有機溶剤が脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種であることを特徴とする製造方法で製造された負極をリチウム二次電池に使用している。

【効果】 負極活物質と有機溶剤や結着材との反応がなく、かつ十分な接着力があるため、不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、負極の剥離等も無いため非常に長いサイクル寿命を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極活物質と導電材と結着材よりなる負極合剤を有機溶剤に分散させ負極集電体に塗布する負極の製造方法であって、上記負極活物質は、組成式 $Li_{1-x}M_yN$ （但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは-0.2～2.0の範囲にあり、yは0.1～0.5の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物であり、かつ上記有機溶剤が脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種であることを特徴とする負極の製造方法。

【請求項2】上記結着材がスチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴムまたはこれらの変成体のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の負極の製造方法。

【請求項3】上記組成式 $Li_{1-x}M_yN$ においてMがCo、NiまたはCuのうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1及び2記載のいずれかの負極の製造方法。

【請求項4】上記脂肪族炭化水素類が、ペンタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2、2-ジメチルブタン、2、3-ジメチルブタン、3-メチルペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、またはドデカンから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1から3記載のいずれかの負極の製造方法。

【請求項5】上記芳香族炭化水素類が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、スチレン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、またはメチルシクロヘキサンから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1から3記載のいずれかの負極の製造方法。

【請求項6】上記負極における結着材の含有率が0.1～15重量%であることを特徴とする請求項1から5記載のいずれかの負極の製造方法。

【請求項7】負極活物質と導電材と結着材よりなる負極合剤を有機溶剤に分散させ負極集電体に塗布することにより製造された負極と、リチウムイオンを可逆的に脱挿入する正極活物質からなる正極と、リチウムイオン導電性の電解質とからなるリチウム二次電池において、上記負極活物質が、組成式 $Li_{1-x}M_yN$ （但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは-0.2～2.0の範囲にあり、yは0.1～0.5の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物であり、かつ上記有機溶剤が脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】上記結着材がスチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴムまたはこれらの変成体のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項7記載のリチウム二次電池。

【請求項9】上記組成式 $Li_{1-x}M_yN$ においてMがCo、NiまたはCuのうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項7及び8記載のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項10】上記脂肪族炭化水素類が、ペンタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2、2-ジメチルブタン、2、3-ジメチルブタン、3-メチルペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、またはドデカンから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項7から9記載のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項11】上記芳香族炭化水素類が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、スチレン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、またはメチルシクロヘキサンから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項7から9記載のいずれかの二次電池。

【請求項12】上記負極における結着材の含有率が0.1～15重量%であることを特徴とする請求項7から11記載のいずれかのリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、負極の製造方法及びこの負極を使用したリチウム二次電池に関するものであり、特に、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長い電池特性を有する負極の製造方法及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、携帯化が進み、その電源として高エネルギー密度を有する電池の開発が要求されている。このような要求に応える電池として、リチウム二次電池が期待されている。

【0003】リチウム二次電池は、基本的に市販されている各種の二次電池、例えばニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池等と比べ、高電圧、高エネルギー密度を有している。しかし、一般に負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、充電時に針状リチウムが発生し、放電時にこの針状リチウムが切れ、電極基盤から脱落するため、充放電に寄与しない死んだリチウムが生成する。このため、負極活物質としてリチウム金属を用いた電池は、サイクル寿命が短くなるという問題がある。

【0004】リチウム金属に替わる新しい負極活物質として、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素等の炭素質材料が検討されている。これらの材料は、リチウムイオンのインターカレーション反応を利用しており、リチウムをイオン化した状態で骨格構造中に保持しているため、リチウム金属で見られたデンドライト（針状リチウム）の生成も無く、サイクル寿命は改善される。これら炭素質材料は、リチウム金属基準極に対し、0～1Vの卑な電

極電位の範囲において、安定にリチウムイオンを挿入脱離することができ、 $200 \sim 370 \text{ mAh/g}$ の充放電容量を有する。実際、負極活物質に炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。しかしながら、上記炭素質材料は、容量がリチウム金属に比べて小さく、上記炭素質材料を負極に用いた電池のエネルギー密度も、リチウム金属を負極に用いた電池に比べてかなり小さくなるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】最近、これら炭素質材料に替わる新しい負極活物質として、 Li_3FeN_2 、 Li_7MnN_4 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 等のリチウム含有遷移金属窒化物が注目されている。これらリチウム含有遷移金属窒化物は、リチウム金属基準極に対し、 $0 \sim 2.0 \text{ V}$ の卑な電極電位の範囲において、安定にリチウムイオンを挿入脱離することができ、 $200 \sim 1000 \text{ mAh/g}$ の非常に大きな充放電容量を有する。しかしながら、これらリチウム含有遷移金属窒化物はリチウム金属と同様に非常に還元力が強いので、結着材、導電材や有機溶剤と反応し易く、これまで有機溶剤に分散させた負極合剤を負極集電体に塗布することによって負極を製造することは難しい状況にあった。

【0006】

【発明の目的】本発明の目的は、上記のような従来技術のかかる問題を解決し、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長い電池特性を有する負極の製造方法及びリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため、本発明による負極の製造方法は、負極活物質と導電材と結着材よりなる負極合剤を有機溶剤に分散させ負極集電体に塗布する負極の製造方法であって、上記負極活物質は、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{N}$ （但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは $-0.2 \sim 2.0$ の範囲にあり、yは $0.1 \sim 0.5$ の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物であり、かつ上記有機溶剤が脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種であることを特徴とする。

【0008】また本発明によるリチウム二次電池は、負極活物質と導電材と結着材よりなる負極合剤を有機溶剤に分散させ負極集電体に塗布することにより製造する負極と、リチウムイオンを可逆的に脱挿入する正極活物質からなる正極と、リチウムイオン導電性の電解質とからなるリチウム二次電池において、上記負極活物質が、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{N}$ （但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは $-0.2 \sim 2.0$ の範囲にあり、yは $0.1 \sim 0.5$ の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物であり、かつ上記有機溶剤が脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種であること

を特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明を以下、更に詳しく説明する。

【0010】上述のように本発明における負極活物質は、リチウム金属と同様に非常に還元力が強いので、結着材、導電材や有機溶剤と反応し易く、これまで集電体に塗布した形態での負極を作製することができなかったが、負極合剤を分散させる有機溶剤として、上述した脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種を用いた場合、負極活物質と有機溶剤の反応は認められず、負極集電体に塗布した形態で負極を製造することができた。さらに、結着材として上述したスチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴムまたはこれらの変成体のうち少なくとも一種を用いた場合、負極活物質と結着材の反応は認められず、負極と負極集電体の接着性の優れた、均質で平滑な塗布負極を製造することができた。しかも、この負極はリチウム基準極に対して 2.0 V 以下の電極電位において、高容量の充放電領域を有し、かつ長いサイクル寿命を有することを実験により見出した。

【0011】この現象は、これらの有機溶剤が、耐還元性に優れているため、負極活物質と反応することなく、さらに、これらの結着材も、耐還元性に優れているため、負極活物質と反応することなく、負極性能を引き出すことができたと考えている。また、これらの結着材は、高い接着性を有しているため、負極活物質間の接着力や負極集電体と負極の接着力が十分に得られ、良好なサイクル特性を示したと考えている。

【0012】本発明で使用する負極活物質は、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{N}$ （但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは $-0.2 \sim 2.0$ の範囲にあり、yは $0.1 \sim 0.5$ の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物である。

【0013】本発明でいう遷移金属とは、元素番号が21のScから元素番号30のZnと元素番号39のYから元素番号48のCdと元素番号57のLaから元素番号80のHgまでを含む。

【0014】前述の組成式において、xが -0.2 未満であると負極活物質が分解する恐れがあり、xが2を越えると負極活物質の粒界や表面にLi金属や Li_3N が析出し、特性が劣化する。また、yが 0.1 未満であると絶縁性が高くなり、電池特性が劣化するとともに、負極活物質が分解する恐れがあり、yが 0.5 を越えると遷移金属の固溶が困難になり、電池特性が劣化する。

【0015】本発明に用いる有機溶剤には、一般市販品である脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種を用いることができるが、十分脱水してあるものが好ましい。本発明に使用される脂肪族炭化水素と

しては、たとえばペンタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、3-メチルペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、またはドデカンから選ばれた少なくとも一種であることができる。

【0016】また芳香族炭化水素としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、スチレン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、またはメチルシクロヘキサンから選ばれた少なくとも一種を挙げることができる。

【0017】また、本発明に用いる結着材には、上述のように一般市販品であるスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムまたはこれらの変成体のうち少なくとも一種を用いることができる。

【0018】負極における結着材の含有率は、0.1~15重量%であることが好ましく、結着材の含有率が0.1重量%未満の場合、負極と集電体の結着性が悪くなり、負極の抵抗が大きくなったり、基板から負極が剥離し良好な電池寿命が得られない。また、15重量%を越える場合、結着材が絶縁体であるため、負極の抵抗が大きくなり良好な電池特性が得られない。

【0019】本発明によって使用される導電材は基本的に限定されるものではなく、従来リチウム電池に使用されているものを有効に使用できる。さらに負極集電体も基本的に限定されるものではなく、従来使用されているものを有効に使用可能である。

【0020】本発明の負極活物質である組成式 $Li_{1-x}M_yN$ (但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは-0.2~2.0の範囲にあり、yは0.1~0.5の範囲にある)で表されるリチウム含有遷移金属窒化物は、以下のようにして合成することができる。出発原料には、リチウム(Li)あるいは窒化リチウム(Li_3N)と遷移金属あるいは遷移金属窒化物を用いることができ、これらの出発物質を組成式 $Li_{1-x}M_yN$ (但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは-0.2~2.0の範囲にあり、yは0.1~0.5の範囲にある)に従って秤量し、混合後、通常の焼成法を用いて酸素雰囲気中で焼成することにより合成することができる。

【0021】本発明に用いる電解質には、非水電解液、高分子電解質、無機固体電解質、あるいは熔融塩電解質が適当である。非水電解液は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネイト(EC)、プロピレンカーボネイト(PC)、ジメチルカーボネイト(DMC)、ジエチルカーボネイト(DEC)、メチルエチルカーボネイト(MEC)等の鎖状エステル類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン

(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類等から選ばれた少なくとも1種類以上の溶媒を用いることができる。また、非水電解液の溶質としては、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCl$ 、 $LiC_6H_5SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $C_4F_9SO_3Li$ 等のリチウム塩及びこれらの混合物を用いることができる。

【0022】また、高分子電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド等のポリエーテル化合物に $LiCF_3SO_3$ 等のリチウム塩を溶解した系や高分子ラテックスに上記非水電解液を含浸させた系を用いることができ、無機固体電解質には、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 系や $Li_4SiO_4-Li_3VO_4$ 系等を用いることができる。さらに、熔融塩電解質としては、例えば $AlCl_3-1$ -ブチルピリジニウムクロリド- $LiCl$ 系や $AlCl_3-1$ -エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド- $LiCl$ 系を用いることができる。

【0023】更に、本発明の負極活物質をリチウム二次電池に用いる場合、正極活物質には、チタン、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、マンガン、鉄、クロム、ニッケル、コバルトなどの遷移金属の酸化物や硫化物や硫酸化物等を用いることができる。また、リチウムを含有する、チタン、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、マンガン、鉄、クロム、ニッケル、コバルトなどの遷移金属の複合酸化物や複合硫化物や複合硫酸化物等を用いることができる。特に、リチウム金属極に対する電極電位が3V以上であり、高電圧、高エネルギー密度が期待できる、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ が、正極活物質として好適である。

【0024】このように、本発明の負極を用いれば、リチウム基準極に対して2.0V以下の電極電位において、高容量の充放電領域が得られる。更に負極活物質と結着材との反応による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、負極と集電体の剥離もないため極めて安定でサイクル寿命の長い電池特性を得ることができる。従って、負極活物質に、組成式 $Li_{1-x}M_yN$ (但し、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは-0.2~2.0の範囲にあり、yは0.1~0.5の範囲にある)で表されるリチウム含有遷移金属窒化物を用い、かつ有機溶剤に脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類のうち少なくとも一種を用い、さらに結着材にスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムまたはこれらの変成体のうち少なくとも一種を用いることにより、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供するこ

とができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0026】

【実施例1】図1は本発明によるリチウム二次電池の負極の性能評価に用いたテストセルの断面図である。図1において、1は対極ケースであり、ステンレス鋼板の板を絞り加工したものである。2は対極であり、所定の厚みのリチウム金属箔を直径16mmに打ち抜いたものを圧着したものである。3は非水電解液であり、ECとDEEの体積比1:1の混合溶媒に、 LiClO_4 を1モル/リットル溶解したものである。4はポリプロピレンまたはポリエチレンの多孔質フィルムからなるセパレータである。5はステンレス鋼の板を絞り加工した作用極ケースである。6は本発明の負極を用いた作用極である。7はガasketであり対極ケース1と作用極ケース5との間の電氣的絶縁を保つと共に、作用極ケース開口縁が内側に折り曲げられ、かしめられることによって、電池内容物を密閉、封止している。

【0027】作用極6は次のように作製した。前述した方法で合成した負極活物質の $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と、導電材の黒鉛と、結着材のアクリルゴムを、重量混合比82:14:4で混合し、適当な粘度になるよう有機溶剤の脱水トルエンに分散させスラリーを作製し、負極集電体の銅箔基板(厚み $18\mu\text{m}$)にドクターブレード法で塗布し負極シートを作製した。その後、この負極シートから、直径18mmの負極を打ち抜き、溶接部を確保するため周囲を幅1mm削り落として作用極とした。この作用極は、作用極ケース5にスポット溶接されている。

【0028】このテストセルを0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この時の5サイクル目の充放電曲線を図2に示す。図から明らかなように、この負極は、0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、10mAhの容量が得られた。また、このテストセルのサイクル特性を図3に示す。図から明らかなように充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、500サイクル以上安定に充放電を繰り返した。さらに、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面を観察したが、負極の剥離は認められなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属の析出は認められなかった。

【0029】

【実施例2】実施例1の重量混合比を、86:13:1に替えて作用極6(負極)を作製し、テストセルを用いて負極の特性評価を行った。重量混合比以外は実施例1と同じものを用いた。

【0030】このテストセルも0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この負極は0.

0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、11mAhの容量が得られた。また、充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、500サイクル以上安定に充放電を繰り返した。さらに、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面を観察したが、負極の剥離は認められなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属の析出は認められなかった。

【0031】

【実施例3】実施例1の有機溶剤を脱水したシクロヘキサンに替えて作用極6(負極)を作製し、テストセルを用いて負極の特性評価を行った。有機溶剤以外は実施例1と同じものを用いた。

【0032】このテストセルも0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この負極は0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、11mAhの容量が得られた。また、充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、500サイクル以上安定に充放電を繰り返した。さらに、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面を観察したが、負極の剥離は認められなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属の析出は認められなかった。

【0033】

【実施例4】実施例1の結着材をスチレン-ブタジエンゴムに替えて作用極6(負極)を作製し、テストセルを用いて負極の特性評価を行った。結着材以外は、実施例1と同じものを用いた。

【0034】このテストセルも0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この負極は0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、10mAhの容量が得られた。また、充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、500サイクル以上安定に充放電を繰り返した。さらに、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面を観察したが、負極の剥離は認められなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属の析出は認められなかった。

【0035】

【実施例5】実施例1の有機溶剤をヘキサンに替え、結着材をエチレン-プロピレンゴムに替えて作用極6(負極)を作製し、テストセルを用いて負極の特性評価を行った。有機溶剤と結着材以外は、実施例1と同じものを用いた。

【0036】このテストセルも0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この負極は0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、9mAhの容量が得られた。また、充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、500サイクル以上安定に充放電を繰り返した。さらに、充

10

20

30

40

50

放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面を観察したが、負極の剥離は認められなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属の析出は認められなかった。

【0037】

【実施例6】実施例1の結着材をエチレンプロピレンジエンゴムに替えて作用極6（負極）を作製し、テストセルを用いて負極の特性評価を行った。結着材以外は、実施例1と同じものを用いた。

【0038】このテストセルも0.0～1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この負極は0.0～1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、9.5mAhの容量が得られた。また、充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、500サイクル以上安定に充放電を繰り返した。さらに、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面を観察したが、負極の剥離は認められなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属の析出は認められなかった。

【0039】

【比較例1】実施例1の有機溶剤を脱水したアセトンに替えて作用極6（負極）の作製を試みたが、負極活物質の $\text{Li}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と激しく反応し、負極電極を作製することができなかった。

【0040】

【比較例2】実施例1の有機溶剤を脱水したエタノールに替えて作用極6（負極）の作製を試みたが、負極活物質の $\text{Li}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と激しく反応し、負極電極を作製することができなかった。

【0041】

【比較例3】結着材にポリフッ化ビニリデンを、溶剤にN-メチル2ピロリドンを用いてスラリーを作製し、集電体の銅箔基板（厚み $18\mu\text{m}$ ）にドクターブレード法で塗布し作用極6（負極）を作製した。作用極6以外は、実施例1と同じものを用い、テストセルを用いて負極の特性評価を行った。

【0042】このテストセルを0.0～1.4Vの電圧*

*範囲、1mAの電流で充放電試験した。この負極は、0.0～1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であり、10mAhの容量が得られた。しかしながら、図3に示すようにサイクルとともに容量が徐々に低下し、サイクル寿命は250サイクルと短かった。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による負極を用いれば、負極活物質と有機溶剤や結着材の反応がないため、不純物生成や負極活物質の分解等の劣化が殆ど見られず、リチウム金属基準極に対し、2.0V以下の卑な電極電位の範囲において、大きな充放電容量ならびに安定で長いサイクル寿命が得られる。このため、電池の動作電圧を著しく低下することがなく、高電圧、高エネルギー密度を達成することができる。また、本発明による負極を用いれば、負極活物質と有機溶剤や結着材との反応がなく、かつ十分な接着力があるため、不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、負極の剥離等も無いため非常に長いサイクル寿命を得ることができる。

【0044】従って、本発明は、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長いリチウム二次電池を得ることができるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いたテストセルの断面図。

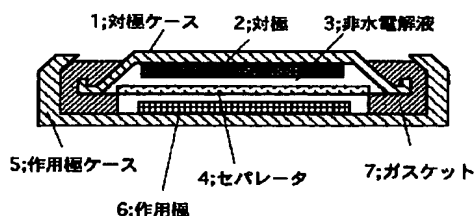
【図2】本発明の実施例1におけるテストセルの5サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図3】本発明の実施例1ならびに比較例3におけるテストセルのサイクル特性を示す図。

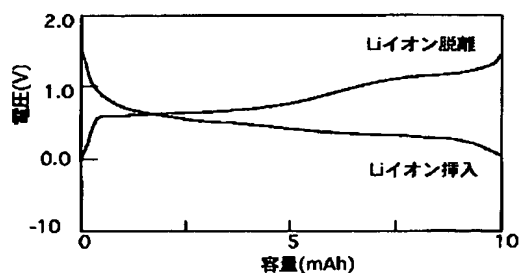
【符号の説明】

- | | |
|---|--------|
| 1 | 対極ケース |
| 2 | 対極 |
| 3 | 非水電解液 |
| 4 | セパレータ |
| 5 | 作用極ケース |
| 6 | 作用極 |
| 7 | ガasket |

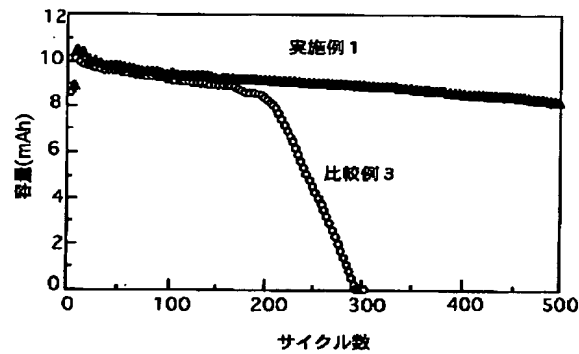
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 櫻井 庸司
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山木 準一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山浦 純一
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内

(72)発明者 堤 修司
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内

(72)発明者 長谷川 正樹
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内